

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

GABRIELLE MARIA CAMARGO SOLDERA

**DEGRADAÇÃO DO CARBONO E EFEITOS DA APLICAÇÃO DE
BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AVIÁRIO EM LATOSSOLO**

CAMPO MOURÃO

2016

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

GABRIELLE MARIA CAMARGO SOLDERA

DEGRADAÇÃO DO CARBONO E EFEITOS DA APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AVIÁRIO EM LATOSSOLO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2), do curso de Engenharia Ambiental do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Darlene Lopes do Amaral de Oliveira.



TERMO DE APROVAÇÃO

DEGRADAÇÃO DO CARBONO E EFEITOS DA APLICAÇÃO DE BIOCARVÃO DE RESÍDUOS DE AVIÁRIO EM LATOSSOLO

por

GABRIELLE MARIA CAMARGO SOLDERA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 23 de junho de 2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dra. Darlene Lopes do Amaral Oliveira

Prof. Dra. Morgana Suszek Gonçalves

Prof. Dra. Sonia Barbosa de Lima

"O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental".

AGRADECIMENTOS

Á Deus,

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, José Elio Soldera e Sueli Aparecida Camargo Soldera, a minha irmã Bruna Camargo Soldera, pelo apoio nos momentos de dificuldade, e por terem acreditado que eu seria capaz mesmo quando eu duvidava. Sem vocês não teria conseguido

À professora e orientadora Dra. Darlene Lopes do Amaral de Oliveira pela oportunidade, pelo aprendizado compartilhado, pela paciência, atenção, orientação, dinamismo, confiança e por acreditar no meu potencial.

À minha companheira de moradia Fernanda que fez da convivência um começo para uma amizade e companheirismo e que tornou a nossa casa um lar.

Aos meus amigos Carolina, Luana, Lorene, Yumi, pelas incontáveis ajudas, por serem as primeiras a me estender a mão sempre que precisei, pelas conversas jogadas fora, pelas festas e histórias que vivemos juntos. Os laços de amizade, cumplicidade e de carinho que construímos ao longo dos anos são mais fortes do que qualquer distância. Os amo demais.

As minhas queridas amigas Mariana, Thalita, Maria Eugenia, Grazieli por toda a paciência, compreensão e dedicação nos momentos de aflição, pelas risadas e todo o divertimento, pelos conselhos, por estar comigo e participar ativamente desse processo. As considero como minha família.

A todos os professores da Coordenação de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos.

A todos que me ajudaram direta e indiretamente nessa jornada e realização de uma grande etapa da minha vida. Muito Obrigada!

RESUMO

SOLDERA, Gabrielle Maria Camargo.. 2016. Degradação do carbono e efeitos da aplicação de biocarvão de resíduos de aviário em latossolo. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Ambiental -Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016

Esta pesquisa foi proposta com o objetivo de caracterizar a cama de frango e a compostagem de aves mortas e seus respectivos biocarvões para conhecimento de suas propriedades físico-químicas, visando avaliar a aplicação em Latossolo do município de Campo Mourao-PR. A caracterização foi feita por fluorescência de raio-X, titulação de Boehm e análise de infra vermelho. Foi também analisada a mineralogia por meio de difração de raios-X. O processo de degradação da MO foi avaliado usando modelos matemáticos de cinética de primeira ordem, considerando duas fases a partir de estimativas de liberação de C-CO₂. Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado com quatro repetições e cinco tratamentos (doses dos resíduos de 0, 5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹). A taxa de mineralização de C foi determinada a partir da incubação de cada solo por 92 dias em ambiente fechado, onde o CO₂ foi capturado em solução de 10 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Os resultados evidenciaram que os biocarvões são ricos em SiO₂ com predomínio de quartzo cristalino, silvita (KCl), calcita (CaCO₃) e magnetita (Fe₃O₄). Os biocarvões são bifásicos contendo parte de C lábil (grupos alquil) e parte de C-estável (grupos aril). A cama de frango (CF) e a compostagem de aves mortas (CAM) estimulou a atividade microbiana edáfica, que foi evidenciada pelos fluxos de C, na forma de CO₂, enquanto o estímulo provocado pelos biocarvões foi menos evidente, entretanto proporcionaram ao solo maior estabilidade de C devido à maior presença de materiais recalcitrantes. As taxas de mineralização e acúmulo de C-CO₂ foram menores nos compostos CAM e BCAM quando comparados a CF e a BCF, chegando ao índice de 50% a menos, sendo relacionado ao tempo de estabilização biológica ocorrido nas baias de compostagem. A adição dos resíduos alterou significativamente o pH do Latossolo sendo que a adição dos biocarvões foi mais eficiente na neutralização da acidez que suas matérias-primas. Os teores de cálcio+magnésio e potássio trocável aumentaram em função das doses dos resíduos influenciando a soma de bases, saturação de bases e capacidade de troca de cátions.

Palavras-chave: Biochar. Casca de arroz. Cama de Frango. Carbono fixo. Aviário.

ABSTRACT

SOLDERA, Gabrielle Maria Camargo. 2016. Carbon degradation and effects of the biochar application from poultry residue in latosol. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

The aim this research is characterizes of waste poultry litter and carcasses of dead birds and their biochar for knowledge of its physic chemical properties to evaluate the application in Oxisol in Campo Mourão/PR. The characterization was done by X-ray fluorescence, Boehm titration and infrared analysis. It also analyzed the mineralogy by X-ray diffraction. The process of degradation of MO was evaluated using mathematical models of first-order kinetics considering two phases from estimates of release of C-CO₂. It was a completely randomized design with four replications and five treatments (waste doses) = 0, 5, 10, 15 and 20 t ha⁻¹. The C mineralization rate was determined from the incubation of each soil for 92 days in indoors, where CO₂ is captured in solution of 10 ml of NaOH 0.5 mol L⁻¹. The results showed that biochars are rich in SiO₂ with a predominance of crystalline quartz, sylvite (KCl), calcite (CaCO₃) and magnetite (Fe₃O₄). The biochars are biphasic containing part of labile C (alkyl groups) and part of C- stable (aryl groups). Poultry litter (PL) and composting of dead birds (CDB) stimulated edaphic microbial activity, which was shown by C flows in the form of CO₂, while the stimulus caused by biochar was less evident, however provided the greatest soil stability of C due to the greater presence of recalcitrant materials. Mineralization rates and accumulation of CO₂-C were lower in CDB and BCDB compounds when compared to PL and BPL, it is reaching 50% rate unless, that is related to the biological stabilization time occurred in composting bays. The addition of the waste significantly change the pH of Oxisol where the addition of biochar was more efficient in the neutralization of the acidity that their raw materials. The contents of calcium + magnesium and exchange able potassium increased with the dose of waste influencing the sum of bases, base saturation and cation exchange capacity.

Keywords: Biochar; Rice Husk; Poultry Litter; Fixed Carbon; Poultry.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultado da caracterização química e física do solo.	25
Tabela 2: Análise química semiquantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X do B.C.A.M.....	27
Tabela 3: Análise química semiquantitativa de espectrometria de fluorescência de raios X do B.C.F.....	27
Tabela 4: Resultados da Análise imediata.....	28
Tabela 5: Resultados dos grupos de superfície e do pH dos biocarvões.....	29
Tabela 6: Parâmetros de cinética e meia vida de degradação ($T_{1/2}$) obtidos a partir do ajuste dos dados de C-degradado a equações de primeira ordem com 2 fases.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 7: Resultados dos valores de F e interações doses, substratos (resíduos) e doses	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição da casca de arroz, porcentagem em massa.	14
Figura 2: Galpão de cama de frango em fermentação com uso de lona.....	20
Figura 3: Baía de Compostagem de aves mortas.....	21

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Espectro de infravermelho do biocarvão da cama de frango e compostagem de aves mortas comparados com suas matérias primas.....	30
Gráfico 2: Difratometria de Raios-X do biocarvão da compostagem de aves mortas.	33
Gráfico 3: Difratometria de Raios-X do biocarvão da cama de frango.	33
Gráfico 4: Evolução diária de C-CO ₂ , considerando o tempo de incubação nos diferentes tratamentos. A= Biocarvão de cama de frango; B= Cama de Frango; C= Compostagem de Aves Mortas; D= Biocarvão de Compostagem de Aves Mortas.	34
Gráfico 5: Quantidade de CO ₂ acumulado dos diferentes resíduos.....	36
Gráfico 6: Interação entre doses e as diferentes matérias primas e seus bio carvões em relação aos atributos químicos. (A) pH – Potencial Hidrogeniônico; (B) Ca+ Mg – cálcio mais magnésio (C) K - Potássio; (D) Soma de bases e (E) CTC- Capacidade de troca iônica.....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 BIOMASSA	13
3.2 CASCA DE ARROZ	14
3.3 PRODUÇÃO AVÍCOLA E CAMA DE FRANGO	15
3.4 PRODUÇÃO DE BIOCHAR	17
3.5 APLICAÇÃO DO BIOCHAR NO SOLO	18
4 MATERIAL E MÉTODOS	20
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO MANEJO DA CAMA DE AVIÁRIO E DA COMPOSTAGEM DE AVES MORTAS	20
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	21
4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES	22
4.4 CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	22
5 RESULTADOS	25
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	25
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR E DAS MATERIAS PRIMAS	26
5.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	26
5.2.2 ANÁLISE IMEDIATA	27
5.2.3 GRUPOS DE SUPERFÍCIE	29
5.2.4 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	30
5.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	32
5.3 TAXAS DE MINERALIZAÇÃO DE CARBONO EM FORMA DE CO ₂	33
5.4 CARBONO ACUMULADO NA FORMA DE CO ₂	35
5.5 ESTUDO CINÉTICO	37
5.6 ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO APÓS 92 DIAS DE INCUBAÇÃO	40
6 CONCLUSÃO	44
7 RECOMENDAÇÕES	45
REFERENCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

O aumento da produção agrícola tem garantido o suprimento de alimentos a uma propulsão que cresce a nível exponencial, em consequência há o aumento por áreas cultivadas. Porém em muitos casos esta elevação tem gerado degradação do meio ambiente, com isso, perdas nas camadas mais férteis do solo (FRANCO & CAMPELLO, 2005).

O Brasil por possuir a agricultura como um dos pilares de sua base econômica tem grandes desafios em gerar produtos agrícolas sem comprometer gerações futuras e a biodiversidade atual. Um requisito para superar estes desafios está no desenvolvimento e manejo de fertilizantes mais eficientes e que causem menos danos ao ambiente.

Segundo Malavolta (2006), cerca de 40% de nitrogênio, 80-90% de fósforo, e 50-70% do potássio utilizados como adubos não são assimilados pelas plantas, ficando vulneráveis ao processo de lixiviação e causando sérios problemas ambientais.

O Brasil possui 66,6 milhões de hectares de área agricultável, 4,3% da área mundial (FAO, 2006) e além dos fatores de degradação antrópicos, possui solos que sofrem também com alta acidez, fixação de fósforo e decomposição rápida da MO, resultante das altas temperaturas e umidade. O impacto da degradação do solo no cenário da fome é indiscutível, portanto, boas práticas de manejo são indispensáveis para evitar e até recuperar áreas degradadas, aumentando a produção de alimentos (CAMPOS, 2013).

Para manter e aumentar a produção agrícola de forma sustentável melhorias em tecnologia para fabricação de fertilizantes são essenciais, assim como o uso de resíduos reciclados à base de biomassa, como, por exemplo, o uso de biochar (ou biocarvão).

Por se tratar de um material poroso com alta capacidade de troca catiônica (CTC), estudos sobre a sua influência na agricultura vem sendo realizados. A porosidade deste material pode influenciar na adsorção de nutrientes e também servir de abrigo para micro-organismos do solo. A alta CTC faz com que o biocarvão realize trocas catiônicas com o solo, promovendo

a liberação de nutrientes para as plantas. Os benefícios deste material também estão na área econômica, pois aproveita resíduos com menor valor agregado.

Neste trabalho utilizou-se a cama de frango e compostagem de aves mortas com casca de arroz, extensivamente gerada no processo de criação de frangos, para a produção do biocarvão.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito de doses de biocarvão de cama de frango e compostagem de aves mortas nas propriedades químicas do solo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a cama de frango e o composto de aves mortas e os seus biocarvões para a definição de parâmetros químicos e mineralógicos, por meio dos quais se pretende identificar alternativas viáveis para o melhor uso destes resíduos no solo;
- Quantificar a degradação de cama de frango e de composto de aves mortas e os seus biocarvões, após aplicação em solo, e correlacionar com a composição de fração orgânica remanescente do processo de pirólise.
- Verificar os efeitos de doses de biocarvões de cama de aviário e composto de aves mortas geradas em aviários nos parâmetros de fertilidade do solo.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIOMASSA

O conceito de biomassa é simples e abrangente: matéria proveniente de seres vivos. Porém, o termo biomassa geralmente é associado ao conceito de material vegetal derivado da reação entre CO_2 do ar, água e a luz (MAIA, 2015). A biomassa de origem vegetal é o tipo mais abundante e está disponível em diversas formas, como florestas e resíduos agroindustriais.

A biomassa vegetal é, de forma grosseira, constituída de cinco macroestruturas: celulose, hemicelulose, lignina, moléculas de reserva energética (ex: amido, sacarose e óleos) e proteínas (CUNHA, et al/ 2005).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais, consiste em um polímero formado de unidades de glicose, através de ligações químicas envolvendo átomos de oxigênio. A hemicelulose compreende os polissacarídeos não celulósicos presentes na biomassa, geralmente são polímeros constituídos por monossacarídeos de 5 átomos de carbono (pentoses) (CAMPOS, 2013).

A lignina é um polímero ou macromolécula, porém, de natureza química totalmente diferente da celulose e a hemicelulose. A lignina pode ser representada como um polímero heterogêneo e amorfo cuja unidade estrutural repetitiva é uma unidade de fenil-propano, substituído em várias posições no anel de benzeno (MAIA, 2015).

O conjunto celulose, hemicelulose e lignina formam a parede celular dos vegetais. Seus graus de polimerização, composição (no caso da hemicelulose e lignina) e principalmente suas proporções, definem as características mais importantes para os processos termoquímicos que aplicam a biomassa (CUNHA, et al/ 2005)..

3.2 CASCA DE ARROZ

As reservas energéticas dos vegetais podem estar alocadas em diferentes regiões da planta, como raízes, caule, folhas, frutos e sementes. Além disso, a forma de armazenar (tipo de molécula) pode variar de polímeros como o amido na mandioca, a sacarose na cana-de-açúcar até gorduras e óleos como os presentes nas sementes (FERREIRA et al., 2005),

O descarte da casca de arroz é um sério problema ambiental devido às suas propriedades (difícil decomposição), sua constituição (altamente fenólica) e à enorme quantidade deste material gerada anualmente (DINIZ, 2005).

A composição química da casca de arroz varia de acordo com o tipo de solo e condições de cultura. O resíduo inorgânico contém em média, 95 a 98%, em peso, de sílica na forma hidratada, perfazendo 13 a 29% do total da casca (MAIA, 2015).

Segundo Ferreira (2005), a composição da casca de arroz apresenta um teor de cinzas de 11,4% e, essas cinzas geralmente contêm 80-90% de SiO_2 , 5% de K_2O , 4% de P_2O_5 e 1-2% de CaO e pequenas quantidades de Mg, Fe e Na. Contudo, os principais componentes orgânicos são a celulose, a hemicelulose e a lignina, nas proporções que podem ser vistas na Figura 1.

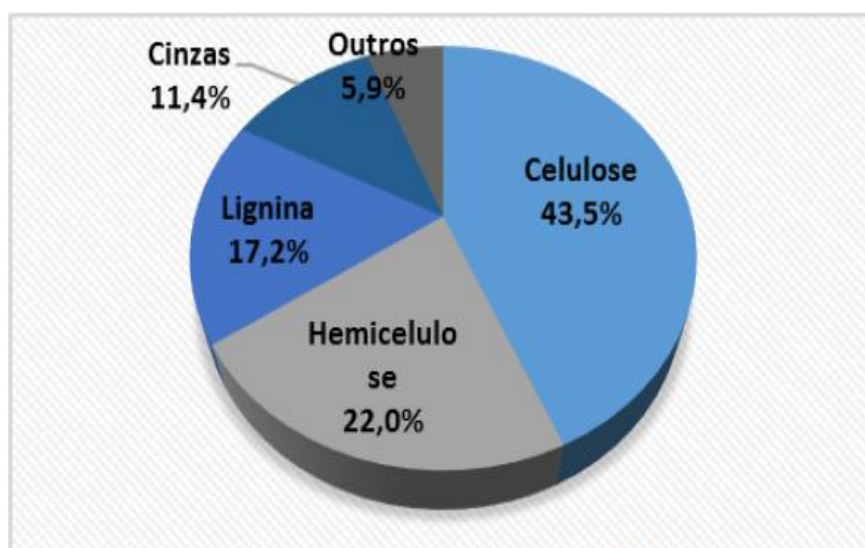


Figura 1: Composição da casca de arroz, porcentagem em massa.
Fonte: Ferreira et al. (2005)

3.3 PRODUÇÃO AVÍCOLA E CAMA DE FRANGO

A avicultura nacional desenvolveu-se rapidamente nos últimos 30 anos, colocando o Brasil como o segundo exportador mundial de frangos de corte. Esse desenvolvimento foi obtido por meio de avanços no melhoramento genético, nutrição, sanidade, manejo, instalação e equipamentos. Entretanto um dos grandes entraves nessa área é o desconhecimento dos materiais mais apropriados para serem utilizados como cama de aviário, também as suas respectivas propriedades (AVILLA, MAZZUCO & FIGUEIREDO, 1992).

O estado do Paraná ocupa a liderança nacional na produção e exportação de carnes de frango. De acordo com a distribuição efetiva, em relação ao total do estado, segundo as mesorregiões, o Oeste concentra o maior volume de aves, com 33,8% e em segunda posição, o Sudeste, com 22,4%, seguido pela mesorregião Norte Central (13,4%) e Noroeste com 11% (UBABEF, 2013).

A produção avícola intensiva gera uma significativa quantidade de resíduos, entre os quais se destacam os do abate e processamento dos animais e a cama de aviário também conhecida como cama de frango. Esta contém os excrementos e as penas das aves, a ração desperdiçada e o material absorvente de umidade usado sobre o piso dos aviários (maravalha, casca de arroz, sabugo de milho triturado, bagaço de cana, capim picado, casca de amendoim, dentre outros etc.), constituindo-se assim, num resíduo com alta concentração de nutrientes. Estes por sua vez possuem concentrações importantes de nitrogênio, fósforo, potássio, minerais como cobre e zinco e uma alta carga de bactérias (RAIJ, 2011).

A rápida decomposição destes compostos dentro e fora dos lugares de produção avícola gera problemas ambientais. Deve-se lembrar também que, além de poluição, o descarte inadequado dos dejetos de animais acarreta a perda de seu apreciável potencial energético e fertilizante quando reciclados. (TESSARO, 2011).

O contínuo contato da ave com a cama exige que o material utilizado apresente qualidades adequadas para modificar as características do meio, proporcionando conforto aos animais, de forma a evitar oscilações de

temperatura no interior da instalação e o contato direto das aves com as fezes e com o piso. O material considerado deve absorver a umidade do piso e diluir a excreta para facilitar as práticas de manejo que maximizem a vida útil da cama e seu posterior aproveitamento no final da criação (TESSARO, 2011).

A avicultura intensiva vem produzindo frangos com 6 retiradas ao ano em vários condomínios. Os barracões tem dimensão de 150 X 14 metros com capacidade para 31.500 frangos cada e são disponibilizados de 20 a 25 cm de espessura de substratos diversos (maravalha, casca de arroz, sabugo de milho triturado, bagaço de cana, capim picado, casca de amendoim, etc.) no piso de cada galpão para absorção das excretas. Após 1 ano cada galpão gera de 180 a 220 ton de resíduo, os quais são dispostos ao solo em dose média de 12 ton/alqueire.

A aplicação contínua de cama de frango ao solo pode ter consequências ambientais negativas (TESSARO, 2011). A amônia e o nitrato são as duas formas minerais de nitrogênio mais comuns nos resíduos avícolas. O íon amônio (NH_4^+) é a forma dominante de nitrogênio na cama de aviário, o qual é convertido em amônia (NH_3) com a elevação do pH e sob condições de umidade (OVIÉDO-RONDÓN, 2008).

Além das preocupações com a volatilização da amônia, uma das preocupações primárias com a aplicação excessiva de cama de aviário é a lixiviação de nitratos a águas subterrâneas (SIMS & WOLF, 1994).

Do ponto de vista da água superficial, fósforo (P) é o elemento de principal preocupação, uma vez que a sua aplicação em excesso pode promover acúmulo de P próximo à superfície do solo, sujeito assim a ser perdido promovendo a eutrofização das águas, problema comum em países como os Estados Unidos (SCHINDLER, 1978).

Outro aspecto importante em relação à cama é a presença de elementos tóxicos. As rações das aves têm altas quantidades de ferro, cobre e zinco, sendo comum observar níveis de 1625, 352 e 315 mg kg^{-1} destes minerais traço na cama de frangos (STEPHENSON et al., 1990) o que pode resultar em acúmulo e altas concentrações destes minerais em solos com aplicação constante de cama por vários anos (JACKSON et al., 2003).

O risco associado com o uso de cama depende da habilidade do solo em adsorver estes elementos tóxicos, sendo esta maior para solos com alto teor de matéria orgânica e argila (PIERZYNSKI et al., 1994).

Além da presença de elementos tóxicos, aditivos alimentares tais como antibióticos, produtos a base de arsênio, coccidiostatos ou larvicidas também podem ser encontrados em resíduos avícolas. A concentração de resíduo químico encontrado em cama de aviário está relacionada com a quantidade, a frequência de aplicação, retenção e a estabilidade do produto (NAHM, 2005; KARCI & BALCIOGLU, 2009).

3.4 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

Biocarvão (biochar), um subproduto da produção de bio-óleo, obtido predominantemente pela pirólise rápida, na ausência de oxigênio, representa cerca de 25% em massa da biomassa original, é um material de carbono poroso enriquecido e produzido a partir de uma variedade de biomassa (LABEGALINI, 2013).

As propriedades do biocarvão são diferentes das do carvão ativado, embora ambos sejam materiais ricos em carbono. O biocarvão é um produto não totalmente carbonizado, porque a sua produção pela pirólise é, frequentemente, realizada a temperaturas mais baixas (<500°C) se comparadas ao processo de produção do carvão ativado. E à medida que a temperatura ultrapassa os 300°C, a biomassa elimina os compostos voláteis presentes na matéria que consiste em gases, óleos e alcatrão, apresentando os resíduos na forma de biocarvão (FERNANDES, 2013).

Na produção de biocarvão, existem três principais processos de degradação térmica, que são governados principalmente pela temperatura de pirólise, pelo tempo que o material permanece no forno e pela velocidade da taxa de aquecimento (rampa de aquecimento).

Pirólise lenta é a conversão térmica da biomassa por aquecimento em baixas e médias temperaturas, na ausência de oxigênio. Pirólise rápida é o aquecimento muito rápido da biomassa resultando numa maior proporção de bio-óleo e menor de biocarvão. E a gaseificação é a pirólise em altas temperaturas e tem o biocarvão como sub-produto (BROWN, 2009; BROWNSORT, 2009; MCCARL et al., 2009).

Pelo fato de biocarvões apresentarem uma variedade de componentes orgânicos e inorgânicos, eles podem ser usados para melhorar a qualidade do solo. No entanto, suas propriedades físico-químicas são determinantes para o sucesso de sua utilização no solo. A variação das propriedades físico-químicas é dependente principalmente da composição elementar da matéria prima, do processo de produção e do tamanho das partículas (NOVAK et al., 2014).

3.5 APLICAÇÃO DO BIOCARVÃO NO SOLO

A produção de biocarvão através da queima dos resíduos da cama de frango e dos compostos de aves mortas, pode ser uma solução para a destinação final do sub-produto gerados na produção avícola. A pirólise da cama de frango para obtenção de biocarvão representaria uma opção adicional para reciclagem desse resíduo na agricultura, principalmente visando sequestro de C no solo. No entanto, o sequestro de Carbono (C) no solo não deve ser a motivação exclusiva para o uso agrícola de biocarvão, pois os pagamentos por serviços ambientais e créditos de carbono não estão bem estabelecidos ou regulamentados (Cunha et al., 2013).

O biocarvão é bastante estável no solo e tem potencial para promover uma modificação na capacidade de retenção de água direta e a longo prazo, por meio de sua natureza frequentemente porosa, reflexo das estruturas celulares da matéria prima que é normalmente produzido. Também apresenta cinzas, que são fontes de Fósforo (P), Potássio (K) e outros elementos, que podem ser mais solúveis e acessíveis nos biocarvões que na matéria prima não-pirolisada. O efeito do biocarvão na disponibilidade destes elementos pode

explicar alguns impactos na produção de algumas culturas a curto prazo (SOHL et al., 2010).

O biocarvão pode ser utilizado diretamente como um substituto do carvão vegetal, mas a sua aplicação no solo agrega maior valor, pois quando usado como um condicionante do solo, pode aumentar sua fertilidade e melhorar sua qualidade elevando o pH, também, pode aumentar a retenção de umidade e melhorar a capacidade de troca catiônica, ajudando o solo a manter os nutrientes (HOSSAIN,2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Seguindo a sequência dos objetivos propostos no presente estudo, a apresentação da metodologia será ordenada em três itens. A primeira está relacionada à caracterização do solo e dos biocarvões e suas respectivas matérias primas, a segunda na quantificação da degradação dos resíduos na aplicação do solo e a terceira foi direcionada para verificar os efeitos da aplicação dos resíduos nos atributos químicos da fertilidade do solo.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DO MANEJO DA CAMA DE AVIÁRIO E DA COMPOSTAGEM DE AVES MORTAS

A Cama de Frango (C.F.) com o substrato casca de arroz, e a Compostagem de Aves Mortas (C.A.M) utilizada para o estudo é proveniente de uma granja avícola localizada no Município de Campo Mourão – Paraná. A granja possui três aviários, no qual, a cada 45 dias são retirados um lote de frangos, com reuso da cama por seis lotes consecutivos (com fermentação com uso de lona entre um lote e outro) (Figura 2).



Figura 2: Galpão de cama de frango em fermentação com uso de lona.

A compostagem é destinada ao uso na mortalidade que ocorre em um plantel avícola. O preparo da compostagem de carcaças de frango foi realizado com a cama de frango como material aerador retirado do aviário após o sexto

lote de frangos em baias (Figura 3). Estes materiais são adicionados em camadas à pilha de compostagem e auxiliam na aeração e na decomposição aeróbia de fora para dentro das carcaças de aves. Este processo ocorre de 90 a 120 dias, porém, penas, ossos maiores e bicos foram ainda encontrados, por isso um beneficiamento final do material foi necessário para separação dessas partes. Os resíduos produzidos foram coletados e levados ao laboratório de Solos da UTFPR Câmpus Campo Mourão.



Figura 3: Baía de Compostagem de aves mortas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

O solo usado no experimento foi o Latossolo vermelho do município de Campo Mourão, coletado na camada de 0 a 20 cm de área de cultivo agrícola em 20 pontos distintos, dispostos em ziguezague. Estas amostras foram secas em estufas de circulação de ar, homogeneizados e peneiradas (2 mm). Na sequência procederam-se análises químicas e físicas para caracterização do solo, segundo a Metodologia preconizada por EMBRAPA (1999).

4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCARVÕES

Para a produção do biocarvão foram utilizados os resíduos cama de frango (C.F) e compostagem de aves mortas (CAM), depois de secos em estufa à temperatura de 110°C por 48 horas. O processo de pirólise foi conduzido em fornos da Cerâmica KiBase localizada no município de Luiziania- PR. Esta olaria produz tijolos de cerâmica vermelha em forno intermitente tipo Abóboda que chegam à faixa de temperatura de 750 a 900°C.

Depois de realizada a queima os biocarvões foram levados até o laboratório da UTFPR onde se procedeu a moagem em moinho de facas e posteriormente os resíduos foram passados em peneira granulométrica de 2 mm.

Na caracterização dos biocarvões foram determinados os seguintes parâmetros: o pH foi determinado em água na proporção 1:2,5, análise química foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X e a análise Imediata de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 8112 (Carvão Vegetal – Análise Imediata) e E 871. Os grupos de superfície foram caracterizados por meio da titulação de Boehm e da análise espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Foi também avaliado a composição mineralógica por meio da difração de raios-X.

4.4 CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

Para a execução do experimento, inicialmente foi necessário definir as doses dos resíduos a serem testados. Estas dosagens foram baseadas naquelas que em geral são aplicadas no solo pelos produtores rurais da região de Campo Mourão que é de 10 ton ha⁻¹ de solo. O experimento foi conduzido em amostra de Latossolo com os diferentes teores dos resíduos: Cama de frango (CF), compostagem de aves mortas (CAM) e seus respectivos biocarvões (BCF e BCAM).

Utilizou-se delineamento experimental inteiramente casualizado, com quatro repetições e cinco tratamentos. Os tratamentos foram compostos por doses dos diferentes resíduos (base seca) (0, 5, 10, 15 e 20 t ha⁻¹). Cada parcela foi composta de um recipiente plástico hermético de 1.000 mL de volume onde foram adicionadas 150 g de terra fina seca ao ar (TFSA) e as doses dos diferentes resíduos. Em seguida foi feito um ensaio com recipiente contendo apenas NaOH, totalizando em 72 unidades experimentais.

Procedeu-se com o ajuste da umidade do solo a partir dos valores obtidos da capacidade de retenção de água determinados por meio de método proposto pela Embrapa (1997). Todos os tratamentos foram mantidos próximos de 60% do espaço poroso preenchido por água, pois a faixa ótima para funcionamento dos microrganismos fica entre 30 e 70%.

Em cada recipiente contendo solo foi colocado um frasco com solução de 10 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ para a captura do CO₂ resultante da atividade biológica, formando-se NaCO₃. A solução de NaOH foi trocada periodicamente conforme as épocas de avaliação: 1, 3, 7, 14, 21, 28, 35, 42, 56, 70, 84 e 92, dias de incubação.

A quantificação do C liberado na forma de CO₂ foi determinada por meio da titulação do NaOH contido no frasco removido de cada recipiente hermético, com solução padronizada de HCL 0,5 mol L⁻¹, usando-se como indicador uma solução alcoólica de fenolftaleína a 1% e 10 mL de solução de BaCl₂ 1 mol L⁻¹, usado com a finalidade de precipitar os carbonatos, seguindo os procedimentos descritos por Hopkins (2008).

Foram analisadas a produção em mol de C e a taxa de mineralização, pelas seguintes equações:

$$C - CO = \quad \quad \quad (\text{Eq. 1})$$

mol de C / (massa do solo x tempo de incubação em horas) x 10⁶

$$CO_2 = 0,5 \times [(VNaOH \times CNaOH)/1000] - [(VHCl \times CHCl)/1000] \quad (\text{Eq. 2})$$

Foi adotado um modelo estendido de cinética de primeira ordem considerando-se mais de uma fase, como mostrado na equação:

$$C = C_1(1 - e^{-K_1 t}) + C_2(1 - e^{-K_2 t}) \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que:

C = quantidade total acumulada de CO_2 liberada no tempo t de incubação;

C_1 = indica a quantidade de CO_2 produzida num tempo infinito, ou em termos práticos, a quantidade total de CO_2 produzida quando a liberação desse gás deixa de ter acréscimos mensuráveis após um período de incubação, na fase rápida;

C_2 = indica a quantidade de CO_2 produzida num tempo infinito, ou em termos práticos, a quantidade total de CO_2 produzida quando a liberação desse gás deixa de ter acréscimos mensuráveis após um período de incubação, na fase lenta;

t = tempo da reação

k_1 = constante de velocidade de primeira ordem de reação de degradação, na fase rápida.

k_2 = constante de velocidade de primeira ordem de reação de degradação, na fase lenta.

A meia-vida de mineralização, (C_0) durante os 92 dias de incubação, foi obtida segundo a equação: $\ln 2/k$

Nos solos depois de incubados (92 dias) foram determinados: pH em CaCl_2 , P e K em extrato Melich 1, Ca+Mg em extrato KCl, acidez potencial (H+Al), soma de bases (SB), Capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases (V%) conforme descrito em EMBRAPA (1999).

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância seguindo esquema fatorial com quatro substratos em cinco doses. As médias entre os substratos e as doses foram comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade e as interações substratos e doses foram avaliadas por meio de regressão polinomial, ambos utilizando o programa estatístico AgroEstat (Barbosa & Maldonado, 2011).

5 RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Pode-se verificar pela análise de fertilidade (Tabela 1) que o solo se apresenta levemente ácido ($\text{pH} < 7$) e possui teor de matéria orgânica muito baixo ($< 1\%$), com constituição majoritariamente inorgânica. O solo possui elevado poder tampão, conforme medido pelo pH SMP (expresso na Tabela 1 pelo valor de $(\text{H} + \text{Al})$, devido ao alto teor de argila (62 %).

Tabela 1: Resultado da caracterização química e física do solo.

Parâmetro	Valor
pH H_2O	6,10
pH CaCl_2	5,59
Ca ($\text{Cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	6,25
Mg ($\text{Cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	1,85
Al ($\text{Cmol}_c \text{ dm}^{-3}$)	0,00
H+AL ($(\text{Cmol}_c \text{ dm}^{-3})$)	4,61
P (mg dm^{-3})	61,26
K (mg dm^{-3})	0,65
SB ($(\text{Cmol}_c \text{ dm}^{-3})$)	8,78
CTC ($(\text{Cmol}_c \text{ dm}^{-3})$)	13,39
S-SO ₄ B (mg dm^{-3})	4,42
B (mg dm^{-3})	0,29
Cu (mg dm^{-3})	3,54
Fe (mg dm^{-3})	27,70
Mn (mg dm^{-3})	47,2
C org (mg dm^{-3})	29,29
CC ($\text{gH}_2\text{O}/100\text{g solo seco}$)	52,50
Argila (g/Kg solo seco)	620
Silte (g/Kg solo seco)	150
Areia (g/Kg solo seco)	230

SB= Soma de Bases (Ca+Mg+K); CTC= Capacidade de troca de cátions (SB+HAL);
V% = Saturação de Bases; Corg = Carbono orgânico; CC = capacidade de campo;

Fonte: Autoria Própria.

O complexo de saturação V% é composto de 65,57 % por bases (Ca, Mg e K) e o Al encontra-se todo neutralizado pelo alto pH, como pode ser evidenciado pelo valor nulo de Al trocável nesta amostra. O teor de P disponível extraído com Melich I se apresenta em níveis muito altos (61,26 mg dm⁻³) segundo Raij (2001), e os principais elementos com potencial contaminante, extraídos por Melich I, foram Cu e Zn. O alto valor do pH do solo se deve ao fato de ter sido disposto CF seis meses antes da coleta nesta propriedade.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO E DAS MATÉRIAS PRIMAS

A caracterização das matérias-primas e dos biocarvões produzidos forneceram resultados que possibilitaram avaliar suas propriedades.

5.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E PERDA AO FOGO

Pode-se perceber que o valor de Perda ao fogo (P.F) da amostra 1 (Tabela 2) foi de 31,11% com um percentual de 69,99% de material inorgânico (ou seja cinzas), já a amostra 2(Tabela 3) teve um valor de 45,61% de P.F representando 54,39% de inorgânicos, o que indica que a C.A.M ao sofrer a pirólise lenta gera um número significativo de cinzas. Este maior porcentual de cinzas na CAM pode ser explicado pela presença das carcaças de aves, pois as mesmas possuem em sua composição química cálcio e fosforo proveniente dos ossos e penas. Segundo Malavolta (2006) os ossos são constituídos de fosfato de cálcio distribuído em matriz de natureza orgânica.

Observando as tabelas 2 e 3 verificou-se que o teor de óxido de silício foi elevado, pois ambos resíduos são compostos por casca de arroz que é rica em sílica (SiO₂). Os elementos inorgânicos que predominam nos biocarvões além da sílica são CaO e P₂O₅, com maiores teores no BCAM.

Tabela 2: Análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X do B.C.A.M

CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)	MgO (%)
13,6	10,7	10,7	8,1	6,8	6,4	3,4	3,3
Cl (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	ZnO (%)	SrO (%)	CuO (%)	P.F.(%)
2,1	1,9	1,2	0,4	0,3	< 0,1	< 0,1	31,11

Fonte: Autoria Própria

Tabela 3: Análise química semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X do B.C.F

CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	MgO (%)
10,6	8,7	8,3	5,4	5,3	5,1	3,6	2,6
Cl (%)	Na ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	ZnO (%)	SrO (%)	CuO (%)	P.F.(%)
1,7	1,6	0,9	0,3	0,2	< 0,1	< 0,1	45,61

Fonte: Autoria Própria

Segundo Malavolta (2006) o fato dos BC's apresentarem teor relativamente elevado de macronutrientes, explica por sua vez, em curto prazo, um efeito corretivo de acidez quando aplicado em solos como fertilizantes.

5.2.2 ANÁLISE IMEDIATA

Pode-se observar que a umidade das matérias-primas é maior quando comparada á dos seus produtos pirolisados. Ocorreu também uma redução nos teores de voláteis dos materiais e um aumento do carbono fixo do biocarvão em relação ao material *in natura* (Tabela 4).

Tabela 4: Resultados da análise imediata.

	Umidade	Teor de Voláteis	Teor de cinzas	Teor de C Fixo
Resíduos	%			
C F	13,9	54,1	6,2	39,7
BCF	8,5	34,0	2,0	64,0
CAM	2,2	33,3	10,7	56,0
BCAM	3,1	18,5	5,3	76,2

Fonte: Autoria Própria

O material volátil é considerado a porção do material original que é perdida durante a pirólise, sendo composta de materiais lábeis que são facilmente liberados. Esta fração é importante do ponto de vista da fertilidade do solo como um estoque de nutrientes. Durante a disponibilização destes nutrientes ao solo, há liberação de gás carbônico, evidentemente, o que reduz a importância desta fração para a imobilização de C da atmosfera (AMONETTE & JOSEPH, 2009).

É possível concluir que a CAM tem menor quantidade de materiais voláteis em sua matéria prima e em seu respectivo biocarvão, enquanto que a CF e o BCF conservam os mesmos uma vez que suas proporções se encontram maiores. O menor teor de voláteis na CAM possivelmente pode estar relacionado ao processo de estabilização do material ocorrido na compostagem.

O teor de cinzas está relacionado ao conteúdo de nutrientes presentes no material. No caso da CAM e do BCAM os teores de cinzas são maiores do que os do CF e BCF. O teor de cinzas varia em função da composição química da matéria-prima, sendo maiores quanto mais elevadas as quantidades de nutrientes presentes. O maior teor de cinzas na CAM e BCAM pode estar relacionado com a presença da carcaça das aves que tem em sua constituição ossos os quais são ricos em fósforo e cálcio.

O carbono fixo é a medida da porção do material que não constitui material volátil ou cinzas. Portanto é o elemento na sua forma mais resistente que aparece no biocarvão após a pirólise. Essa porção dos materiais é organizada em cadeias aromáticas que compõem os produtos de pirólise (SCHINDLER, 1978).

A proporção de carbono fixo na matéria-prima é diretamente proporcional à temperatura de pirólise. O início da degradação térmica da holocelulose ocorre próximo aos 310 °C com a quebra da fase amorfa da celulose, menos estável termicamente que a fase cristalina (REN & SUN, 2010), enquanto a lignina e a fase cristalina da celulose ocorrem a partir dos 440 °C, corroborando para o fato dos biocarvões produzidos em 300 °C possuírem material carbônico.

Importante destacar que a pirólise para se produzir biocarvão leva em conta, além da temperatura e da taxa de aquecimento, a liberação dos gases formados e a concentração de lignina da matéria-prima. Segundo Amonette & Joseph (2009), os principais constituintes da biomassa (Carbono, Hidrogênio e Oxigênio) são volatilizados durante a desidratação e a pirólise, resultando em um aumento do teor fixo de carbono. Primeiramente, o Oxigênio e o Hidrogênio são perdidos em forma de água; posteriormente, em forma de hidrocarbonetos, vapores, monóxido e dióxido de carbono. Desta forma, os resultados deste trabalho corroboram com os reportados por Amonette & Joseph (2009).

5.2.3 GRUPOS DE SUPERFÍCIE

O Biocarvão possui funcionalidades básicas em sua superfície, decorrente da presença de grupos alcalinos, o que corrobora seu pH em 9,08. Os valores dos grupos ácidos e básicos estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos grupos de superfície e do pH dos biocarvões

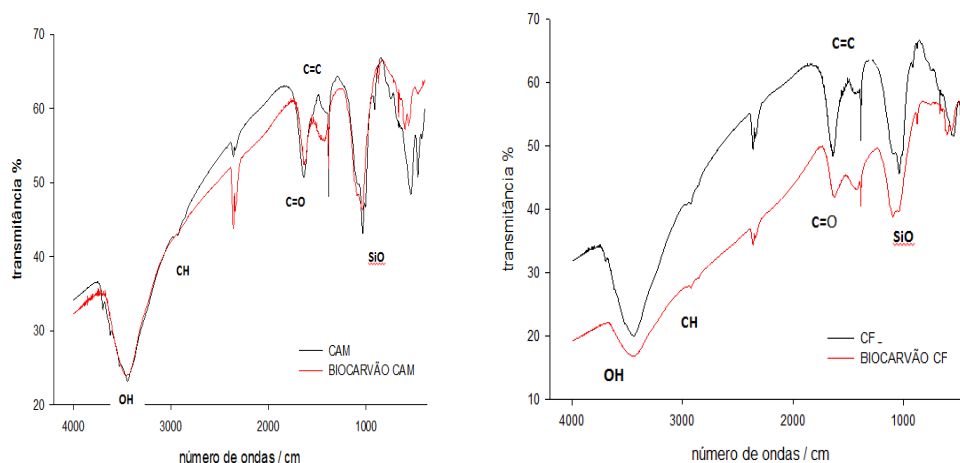
		Boehm (mEq.g ⁻¹)	
		B.C.F	B.C.A.M
Grupos ácidos	Carboxílicos	0,22	0,35
	Lactônicos	0,24	0,09
	Fenólicos	0,82	0,57
Grupos básicos	Alcalinidade total	12,33	10,33
pH		9,08	8,40

O pH do BC indica reação alcalina do material, o que pode aumentar o pH do solo e imobilizar metais, especialmente em solos ácidos, onde eles são geralmente mais solúveis (NOVAK et al., 2009)

5.2.4 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Os espectros resultantes da análise espectroscópica no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) demonstram a presença de grupos funcionais nas diferentes matérias-primas e seus respectivos biocarvões (Gráfico 1).

Gráfico 1: Espectro de infravermelho do biocarvão da cama de frango e compostagem de aves mortas comparados com suas matérias primas.



Fonte: Autoria Própria.

É importante reiterar que a análise espectroscópica FTIR é qualitativa e foi utilizada para verificar se ocorrem mudanças de grupos funcionais decorrente do processo de pirólise, considerando as diferentes matérias primas. Objetivou-se encontrar os picos referentes aos grupos químicos de maior e menor recalcitrância como os aromáticos e alifáticos respectivamente.

No espectro de infravermelho da CF e CAM e seus biocarvões foi possível distinguir duas regiões importantes, a primeira situada entre 4000 a 3000 cm^{-1} , e a segunda na faixa de menor frequência, abaixo de 1800 cm^{-1} . (Gráfico 1). A banda larga em 3424 cm^{-1} é atribuída às vibrações de hidrogênio

de grupos OH da água, alcoóis, fenóis ou aminas, bem como hidrogênios dos ácidos carboxílicos. Esta banda também é atribuída as vibrações de deformação axial de -OH do grupo silanol (Si-OH) (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). Pode-se observar uma atenuação dessa depressão em 3424 cm^{-1} para os biochars indicando a liberação de umidade e grupos hidroxilas, principalmente no BCF (Gráfico 1).

A região de 1650 a 1000 cm^{-1} apresenta picos de uma grande diversidade de grupos funcionais (Figura 4) sendo difícil a atribuição exata dos picos nesta região do espectro. Segundo Silverstein *et al.* (2006), esta região do espectro é onde normalmente se observa a sobreposição de várias bandas de absorção, que podem ser deslocadas para valores menores de comprimento de onda.

De forma geral os grupos funcionais com dupla ligação com o oxigênio como as carboxilas (ácido carboxílico) e as carbonilas (cetonas e ésteres) encontra-se em faixas entre 1600 e 1750 cm^{-1} . Valores menores (1000 - 1200 cm^{-1}) relacionam-se com a presença de grupos funcionais oxigenados em cadeias abertas comuns na hemicelulose e celulose, enquanto que os valores mais elevados (1200 - 1400 cm^{-1}) fazem referência aos grupos funcionais oxigenados da lignina (CUNHA *et al.* 2009). Pode-se observar uma diminuição dos picos entre 1400 - 1600 nos BCF comparado com sua matéria-prima o que indica redução do sinal emitido proveniente desses grupos oxigenados na lignina.

A absorção situada em 1614 cm^{-1} é característica do estiramento de carbonila $\delta(\text{C=O})$ podem sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos). Pode se identificar o pico localizado em 1541 cm^{-1} , que é característico do estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos. A absorção em 1378 cm^{-1} tem sido observada para pastilhas de fenóis, que resulta das interações entre as vibrações $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{OH})$. Pode-se observar uma maior atenuação nos picos do BCF em relação a sua matéria prima do que o BCAM em relação à CAM.

A sílica tipo quartzo proveniente da combustão da casca do arroz pode ser observada em bandas posicionadas em 1038 , $772/682$ e 444 cm^{-1} . A química de superfície dos materiais carbonizados está relacionada com o

precursor (casca de arroz a qual possui em média cerca de 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina). No processo termoquímico, hemiceluloses se degradam primeiramente (197-257° C), seguida de celulose (237-347° C) e, por último a lignina (277-497° C) (CUNHA *et al.* 2009).

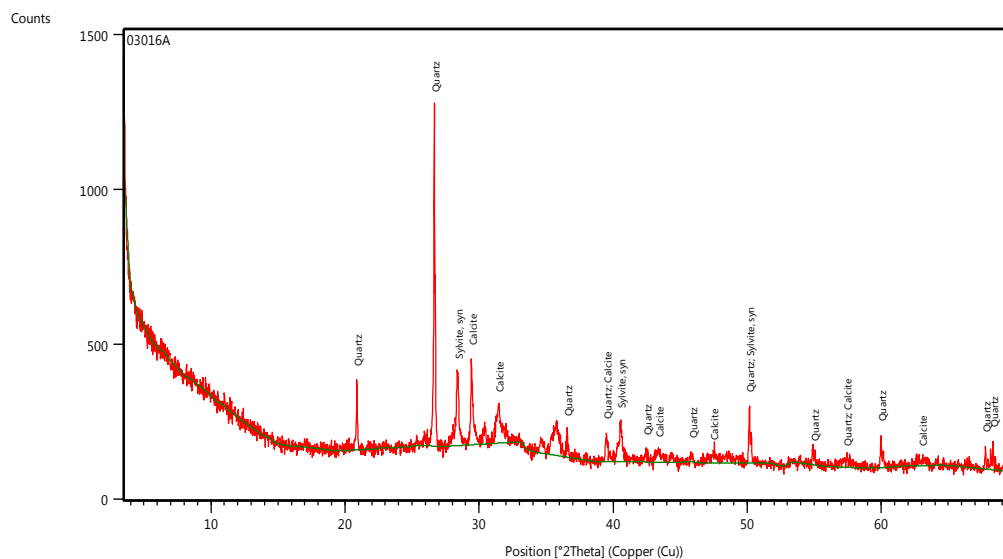
No caso dos grupos menos resistentes de cadeia aberta e ligações saturadas, como no caso do grupo das alquilas (alcanos) o pico resultante é formado nos comprimentos entre 3000 e 2800 cm^{-1}

O espectro de infravermelho corrobora com os grupos identificados na Titulação de Boehm.

5.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

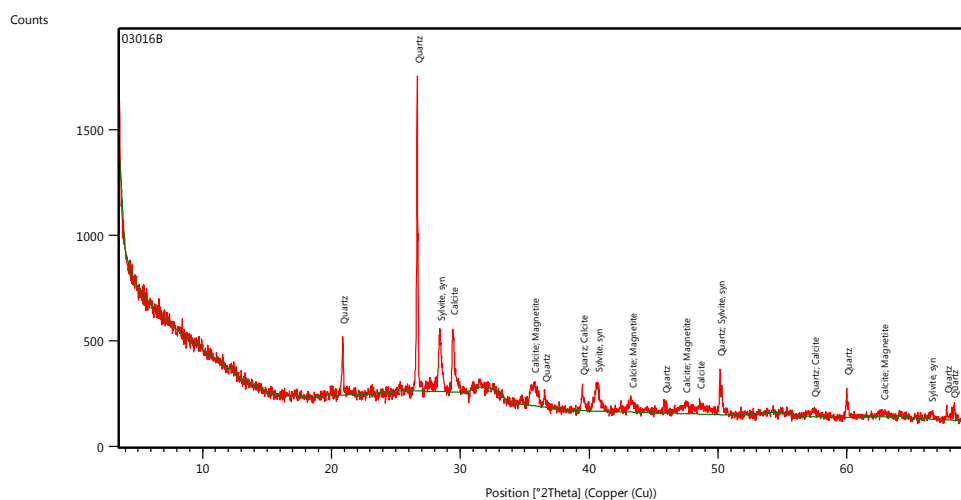
Foram identificados no difratograma de Raios- X (DRX) (GRÁFICO 5,6) os minerais quartzo cristalino (SiO_2), silvita (KCl), calcita (CaCO_3) e a magnetita (Fe_3O_4). Os picos ($2\theta = 21^\circ$ e $2\theta = 27^\circ$) indicam que a estrutura dos biochars apresentam a fase cristalina da sílica: quartzo, enquanto que os picos de baixa intensidade evidenciam a presença dos outros minerais. Os difratogramas são muito semelhantes, pois ambos os biochars são de substrato de casca de arroz que é rica em sílica. A presença de magnetita pode ser atribuída ao solo que se mistura com os resíduos já que os pisos dos aviários são de terra batida.

Gráfico 2: Difratometria de Raios-X do biocarvão de compostagem de aves mortas.



Fonte: LAMIR, Laboratório de minerais da UFPR (2015).

Gráfico 3: Difratometria de Raios-X do biocarvão da cama de frango.



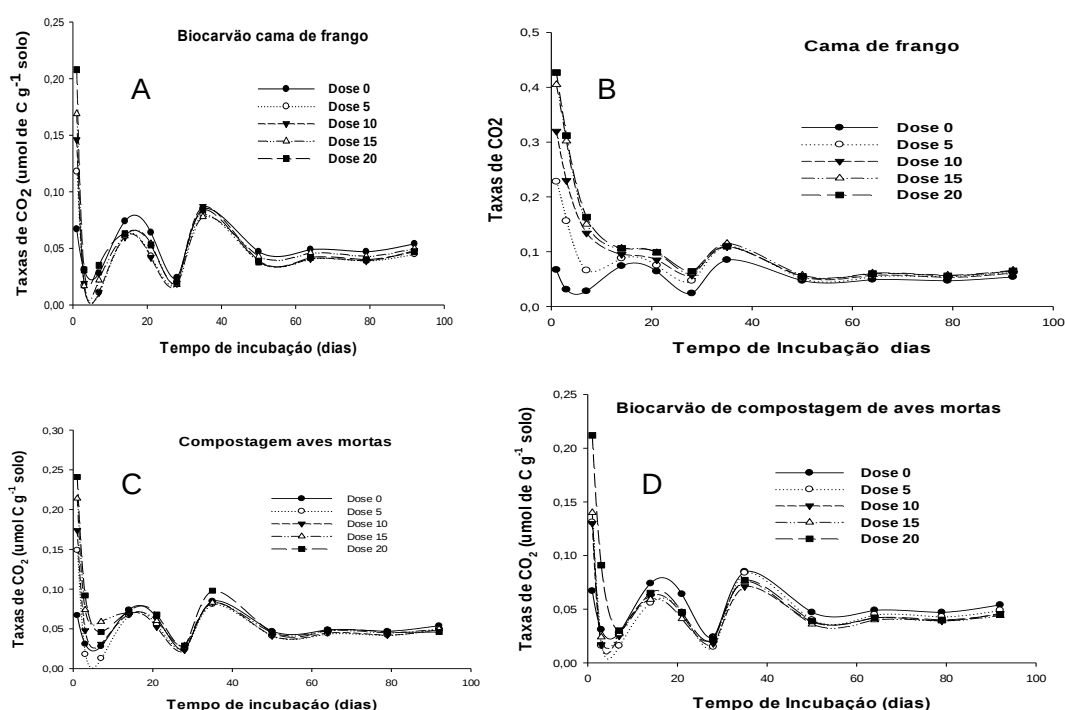
Fonte: LAMIR, Laboratório de minerais da UFPR (2015).

5.3 TAXAS DE MINERALIZAÇÃO DE CARBONO EM FORMA DE CO₂

Verificou-se que a evolução diária de C-CO₂ no tratamento-testemunha (dose 0) e no que recebeu a maior dose de resíduos (dose 20) foi similar, maior no

primeiro dia (cerca de 67 mg kg⁻¹), seguida de oscilação dos valores até os 50 dias de incubação. A partir desse tempo, houve tendência de estabilização nos valores, com a evolução de C-CO₂ (Gráfico 2).

Gráfico 4: Evolução diária de C-CO₂, considerando o tempo de incubação nos diferentes tratamentos. A= Biocarvão de cama de frango; B= Cama de Frango; C= Compostagem de Aves Mortas; D= Biocarvão de Compostagem de Aves Mortas.



Fonte: Autoria Própria.

O acúmulo de matéria orgânica no solo propicia o processo de mineralização do carbono, o qual determina a taxa de atividade microbiana. A maior taxa de mineralização dos biocarvões e de suas matérias primas ocorrem no primeiro dia de incubação (Gráfico 2). O aumento inicial pode ser devido ao umedecimento do solo mantido na capacidade de campo, que ativou as atividades microbianas do solo.

Esse pico de emissão de C-CO₂ nas primeiras horas após a aplicação de resíduos pode não ser atribuído à decomposição biológica da fração orgânica dos resíduos, mas sim, ao C-CO₂ liberado a partir do deslocamento do equilíbrio físico-químico dos carbonatos neles presentes. Os carbonatos acumulados podem ser rapidamente liberados quando resíduos com pH

alcalino são aplicados em solos ácidos. Ressalta-se que o pH da cama de frango foi 8,29 em H₂O enquanto que o seu biocarvão foi 9,08.

Deve-se ressaltar o fato da cama de frango ser de casca de arroz e que esta contém em sua composição sílica que é de difícil decomposição. Segundo Houston (1972), a casca de arroz é constituída de quatro camadas fibrosas, esponjosas ou celulares, que são altamente silicosas.

Também é fato relatado na literatura especializada que, durante os primeiros dias de incubação, compostos orgânicos mais lábeis são preferencialmente consumidos pelos microorganismos, com isso pode-se perceber que os valores de C.F foram maiores que os de B.C.F, pois os biocarvões passaram por um processo de pirólise no qual houve uma perda desses compostos orgânicos, e materiais mais recalcitrantes são acessados pela microbiota com o decorrer do tempo e a menores taxas.

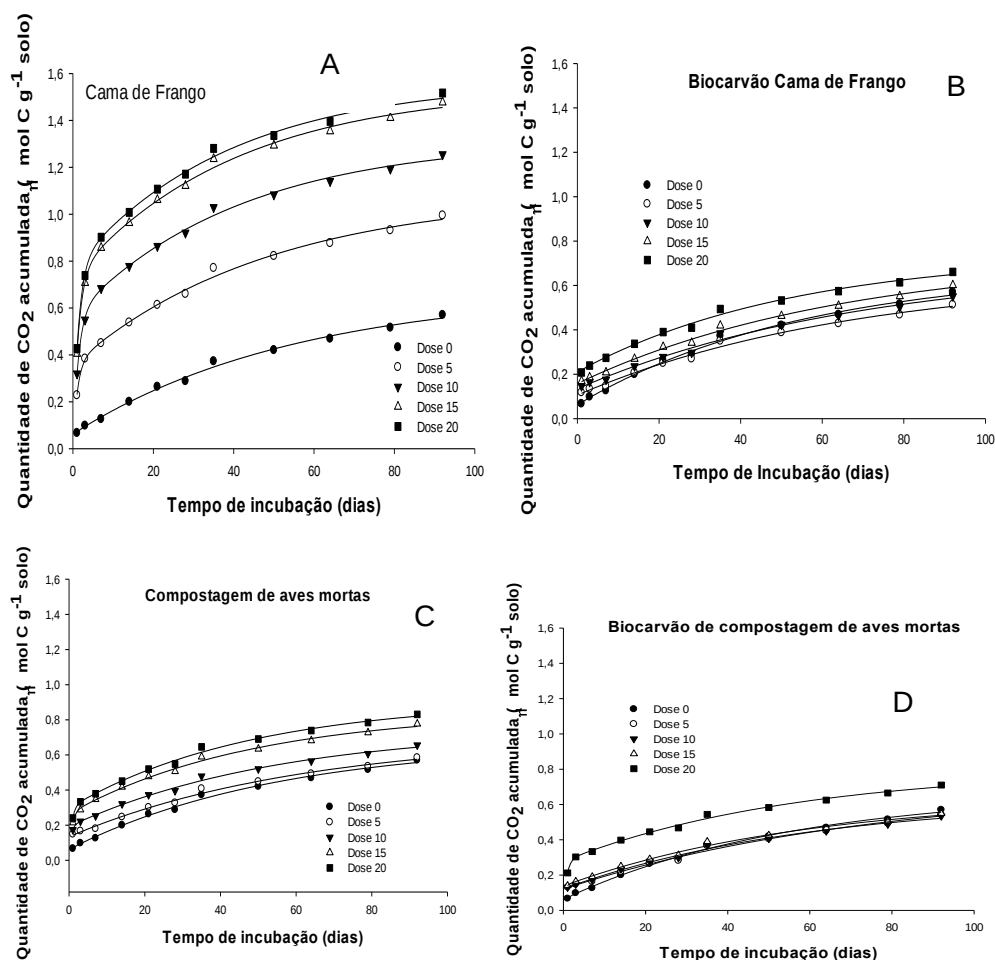
Ambos os biocarvões e os resíduos de C.F e C.A.M obtiveram comportamentos parecidos conforme demonstrados no gráfico 2, porém os valores das taxas de mineralização da C.A.M e seu biocarvão foram menores se comparados aos de C.F e B.C.F, isto pode ser explicado pelo fato de que a compostagem já teria passado por um processo de estabilização já que esta permaneceu 6 meses a mais que a C.F. nas baias de compostagens.

5.4 CARBONO ACUMULADO NA FORMA DE CO₂

A aplicação de doses crescentes de CF em 92 dias de incubação (GRÁFICOS 5 A, B, C, D) proporcionou incrementos nas quantidades de CO₂ emanados nas misturas, o que é coerente com diversos trabalhos da literatura com resíduos orgânicos.

Verifica-se que a produção de CO₂ aumenta na medida em que se elevam as doses de CFs enquanto que no BCF os incrementos de CO₂ são mais evidentes na dose 15 e 20 Mg ha⁻¹. Nas doses 5 e 10 Mg ha⁻¹ de BCF pode-se observar inibição da respiração microbiana o que pode ser associado ao alto pH do BCF (9,08).(Gráfico 5 A,B).

Gráfico 5: Quantidade de CO₂ acumulado dos diferentes resíduos durante os 92 dias de incubação. A= Cama de frango, B= Biocarvão de cama de frango, C= Compostagem de aves mortas e D= Biocarvão de compostagem de aves mortas.



Fonte: Autoria Própria.

Observados os resultados de C-CO₂ acumulado no tempo, para a dose de 20 t ha⁻¹ de ambos os resíduos, ficou evidente que o C aplicado ao solo via biocarvão é mais estável do que o C presente nos compostos orgânicos da C.F e C.A.M.

O C-CO₂ acumulado no tratamento com biocarvão de C.F foi inferior a 43% do liberado no tratamento de maior dose, o que se pode atribuir ao processo de pirólise que deve ter afetado a comunidade microbiana previamente existente na cama de frango.

Verificou-se que a compostagem em relação a C.F teve uma quantidade de carbono acumulado no solo expressivamente menor, com 50 % a menos, isto se deve ao fato de que a C.A.M já ter passado por um processo

de estabilização, pois esta permaneceu na baia de compostagem 6 meses a mais que a C.F.

Nos tratamentos com cama de frango e compostagem de aves mortas, não foram verificados atrasos no processo de mineralização de C, uma vez que o próprio material serviu de inóculo de microrganismos na incubação.

A produção de CO_2 na fase inicial deve-se ao crescimento de micróbios que são adaptados para responder rapidamente às fontes de C recém-disponíveis (CUNHA, 2006). Outra razão deve-se a presença de grupos alifáticos na estrutura química da CBCA que são mais facilmente mineralizados (AMONETTE & JOSEPH, 2009). Estes resultados combinam bem com as propriedades da estrutura dos resíduos discutidas na técnica espectroscópica (IR) e titulação de Boehm sugerindo que a extensão a resposta no efluxo de CO_2 pode estar relacionado à fração lábil de C dos resíduos adicionados e a sua natureza alcalina.

As matérias primas a exemplo do biocarvão é bifásica, contendo parte de C lábil e parte de C estável. A parte lábil apresenta uma parcela alifática que é mais rapidamente mineralizável e a mais estável apresenta uma porção aromática (conforme demonstrado no infravermelho (Gráfico 1) que é oxidada mais lentamente.

5.5 ESTUDO CINÉTICO

O coeficiente de determinação (R^2) apresenta valores para todos os tratamentos perto de 1, indicando que o ajustamento ao modelo matemático é bom (Tabela 6). O ajuste da equação de cinética química bifásica revelou que o processo de degradação do material orgânico, dos diferentes resíduos aplicados, apresentaram 2 fases. De modo geral a primeira fase foi caracterizada por elevada velocidade de degradação de compostos orgânicos (K_1) presentes em quantidades limitadas cuja exaustão de substrato ocorreu em um dia.

Considerando os resíduos CF e BCF, com aplicação da dose máxima, pode-se observar valores da constante de velocidade de degradação (K_1) diferentes o que proporcionou valores de $T_{1/2}$ (1) também diferentes, variando de 0,25 a 0,94 dias (Tabela 6). A segunda fase caracterizou-se pela redução da

velocidade da reação de degradação (K_2) em comparação com K_1 e aumento da quantidade de carbono mineralizado (C_2).

Tabela 6: Parâmetros de cinética e meia vida de degradação ($T_{1/2}$) obtidos a partir do ajuste dos dados de C-degradado a equações de primeira ordem com 2 fases.

Dose	C_1	K_1	C_2	K_2	$T_{1/2}$ (1)	$T_{1/2}$ (2)	R^2
Mg ha⁻¹ Cama de frango							
0	0,0628	2,2544	0,6103	0,0180	0,31	38,5	0,99
5	0,3568	0,9265	0,7312	0,0206	0,75	33,6	0,99
10	0,5656	0,7455	0,7523	0,0241	0,93	28,8	0,99
15	0,7318	0,7415	0,8071	0,0247	0,93	28,1	0,99
20	0,7714	0,7366	0,7975	0,0258	0,94	26,9	0,99
Dose Biocarvão Cama de Frango							
0	0,0628	2,2544	0,6103	0,0180	0,31	38,51	0,99
5	0,1059	83,2792	0,5380	0,0148	0,01	46,83	0,99
10	0,1346	435,2800	0,5608	0,0142	0,00	48,81	0,99
15	0,1583	79160,3399	0,5730	0,0153	0,00	45,30	0,99
20	0,2107	2,8149	0,5320	0,0189	0,25	36,67	0,99
Dose Compostagem aves mortas							
0	0,0628	2,2544	0,6103	0,01800	0,31	38,51	0,99
5	0,1343	0,0592	0,5694	0,01618	11,72	42,84	0,99
10	0,1924	1,9170	0,5575	0,01808	0,36	38,34	0,99
15	0,2657	1,4040	0,585	0,02057	0,49	33,70	0,99
20	0,2976	1,4620	0,6127	0,02088	0,47	33,20	0,99
Dose Biocarvão compostagem aves mortas							
0	0,0628	2,2544	0,6103	0,0180	0,31	38,51	0,99
5	0,1202	105912,44	0,5980	0,0131	0,00	52,91	0,99
10	0,1223	5,1433	0,5096	0,0167	0,13	41,51	0,99
15	0,1382	3,0255	0,5071	0,017	0,23	40,77	0,99
20	0,2790	1,3056	0,5237	0,0177	0,53	39,16	0,99

$$*C = C_1 (1 - e^{-k_1 t}) + C_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

(O índice 1 se refere à fase rápida e o índice 2 se refere à fase lenta de decomposição)

Em relação ao BCF ocorre uma inibição da atividade microbiana na primeira fase nas doses 5, 10 e 15 (evidenciado pelos altos valores de K_1 e valores de tempo de meia vida 1 próximos de zero) e na fase 2 pode-se

observar um aumento do tempo de meia vida. Em relação ao BCAM pode-se observar inibição da atividade microbiana apenas na dose 5 na fase rápida.

O compartimento potencialmente mineralizável de C dos materiais foi avaliado por meio dos resultados de C_0 , obtidos nos ajustes ao modelo de cinética química. Na menor dose aplicada, o compartimento mineralizável da cama de frango incubada com solo foi maior do que o verificado para o biocarvão, e a diferença entre as fontes de C aumentou com o incremento da dose (Tabela 6).

Percebe-se, portanto, que a pirólise concentrou C na massa final do biocarvão e alterou a qualidade dos compostos de C presentes, em comparação ao material original. A maior estabilidade de C no biocarvão é resultante de perdas variáveis de H, O, C e N durante a pirólise, em que se preserva relativamente mais C e, assim, se reduzem as relações H/C, O/C e (O+N)/C (NOVAK et al., 2009).

Essas alterações da pirólise da cama de frango correspondem ao incremento do pico principal de arilas (compostos aromáticos) e redução das alquilas, metilenos e carboidratos (celulose e hemicelulose), em que estes últimos tendem a zero a temperaturas acima de 350°C. (Cimò et al., 2014).

Os resultados de mineralização de C nos materiais avaliados suportam, pelo menos em parte, a afirmação de Lehmann et al. (2006), de que produtos pirolisados são mais eficazes para sequestrar C no solo e auxiliar a mitigação do efeito estufa. No entanto, é oportuno lembrar que o balanço de C, a partir da biomassa original, deve considerar a eficiência de recuperação de C no biocarvão.

A análise dos resultados cinéticos da CAM e do BCAM apresenta o mesmo comportamento em relação às fases rápida e lenta. O conjunto de parâmetros e informações obtidas a partir do ajuste dos dados as equações de cinética química permite afirmar que houve diferenças de degradação da fração orgânica entre os 4 resíduos avaliados, sendo que a BCF foi o que favoreceu a maior inibição da atividade microbiana na degradação do C. A primeira fase de degradação foi responsável por menos de 1 % para todos os resíduos avaliados do total de C-orgânico degradado em 92 dias de incubação.

5.6 ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO APÓS 92 DIAS DE INCUBAÇÃO

A interação entre solos e doses dos substratos (CF e seu respectivo biocarvão) exerceu efeito significativo sobre os valores de pH, K, SB, CTC e Ca+Mg, situação que evidencia interdependência entre os fatores estudados para estas variáveis, conforme Tabela 7.

Tabela 7: Resultados dos valores de F e interações doses, substratos (resíduos) e doses

	H	CTC	Ca+ Mg	K	B	H+Al	V	P Melich 1
	em CaCl ₂		(cmol _c dm ⁻³)				(%)	(mg dm ⁻³)
Tipo de Resíduo	Média de Resíduo							
Cama de frango	5,56 b	15,98	11,61	0,68 c	12,28	3,69 a	76,57 b	112,98 b
Compostagem	5,61 b	15,83	11,71	0,69 c	12,4	3,43 b	78,26 a	112,78 b
Biocarvão CF	5,84 a	16,21	12	0,72 b	12,72	3,48 ab	78,45 a	113,86 b
Biocarvão CAM	5,85 a	15,84	11,51	0,76 a	12,27	3,57 ab	77,41 ab	115,32 a
F	82,49 **	0,78 ns	1,29 ns	79,79**	1,22 ns	3,21*	4,17**	9,90**
(D)	Media de Doses (t ha ⁻¹)							
0	5,59 d	15,53 b	11,10 b	0,61 e	11,71 b	3,82 a	75,35 c	110,09 d
5	5,69 bc	15,30 b	11,03 b	0,66 d	11,70 b	3,61 ab	76,36 c	112,80 c
10	5,67 c	15,66 b	11,33 b	0,71 c	12,04 b	3,63 ab	76,79 c	114,09 bc
15	5,75 b	16,56 a	12,30 a	0,77 b	13,07 a	3,48 b	78,92 b	115,66 ab
20	5,88 a	16,77 a	12,77 a	0,82 a	13,59 a	3,19 c	80,95 a	116,03 a
F	31,02**	8,69**	13,33**	322,99**	16,08**	10,86**	22,72 **	34,39**
	H	CTC	Ca+Mg	Ka	B	H+Al	V%	P Melich 1
	Interações							
R x D	6,51**	2,56**	2,44*	8,67**	2,41*	1,21 ns	1,38 ns	1,49 ns
% CV	1,32	5,58	7,33	2,61	6,92	8,02	2,43	1,45

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$) * significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$) e ns não significativo ($p \geq .05$)

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade

SB= Soma de Bases (Ca+Mg+K); CTC= Capacidade de troca de cátions (SB+HAL); V% = Saturação de Bases.

Fonte: Autoria Própria.

Observou-se também que, independentemente dos substratos avaliados, o efeito das doses em todos os parâmetros foi semelhante (Tabela

7). Ressalta-se que por já terem sido cultivados, os solos do presente estudo apresentaram valores elevados para pH, P, K, Ca, Mg e V% (Tabela 1).

Conforme os padrões de fertilidade para interpretação de resultados de análise de solo (Raij et al., 1997). A adição ao solo de cama aviária aumenta o pH, devido ao aumento da matéria orgânica e diminui o teor de alumínio trocável, e, portanto, diminui os efeitos tóxicos deste íon para as plantas (ERNANI & GIANELLO, 1983).

Houve acréscimos de segundo grau no pH do solo, quando adicionados todos os resíduos e observou-se uma diferença significativa em relação aos substratos e seus biochars. O pH dos biocarvões foi claramente maior que de suas matérias primas conforme o aumento das doses destes resíduos (Gráfico, 4 A). O aumento do pH no solo pela adição dos Biocarvões indica reação alcalina do material (Tabela 2), o que favorece o aumento do pH do solo e a imobilização de metais, especialmente em solos ácidos, onde eles são geralmente mais solúveis (NOVAK et al., 2009).

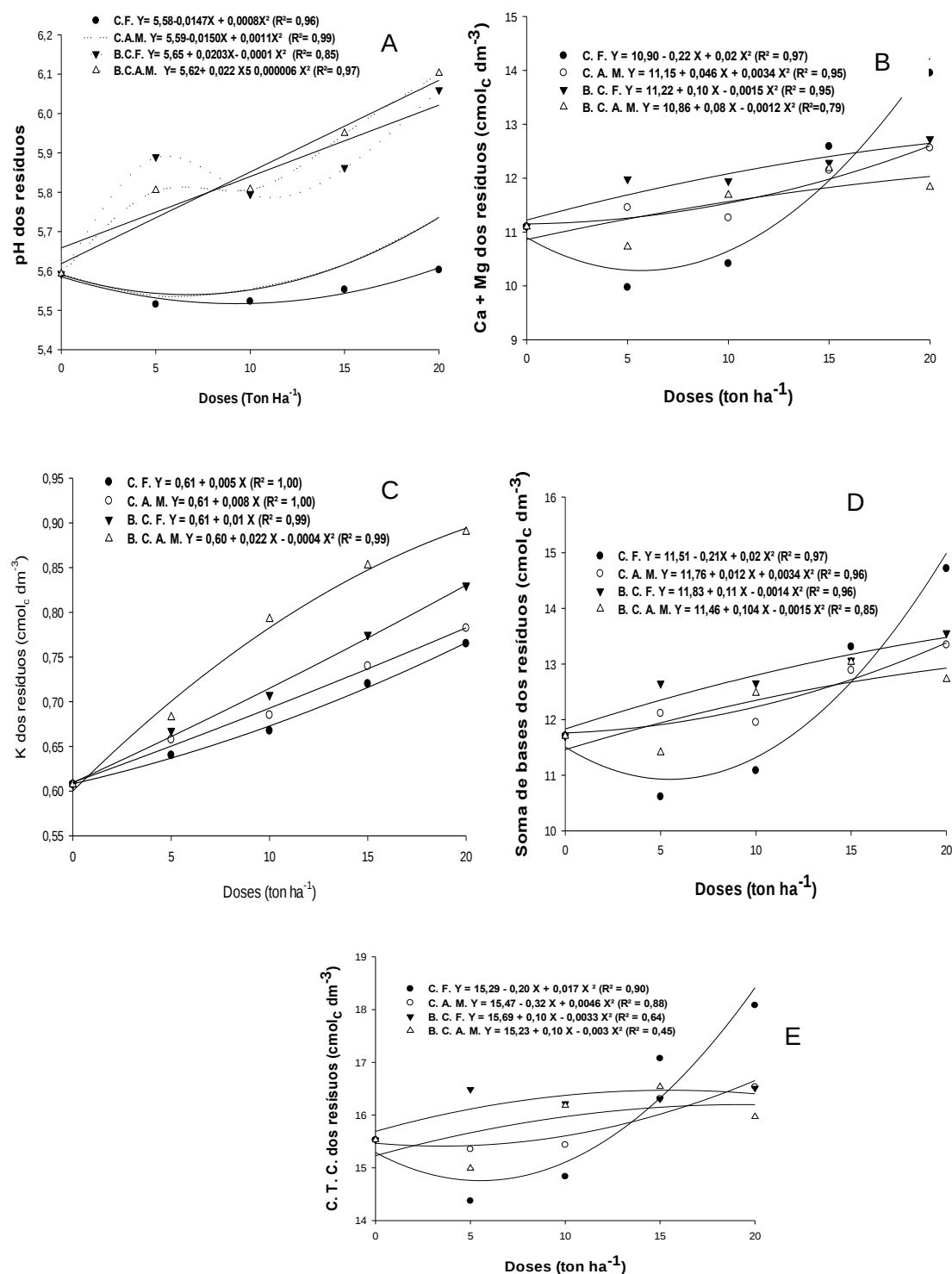
O efeito da correção do pH do solo por materiais vegetais está associado às substâncias alcalinas presentes em sua composição química, as quais provocam a diminuição da acidez potencial (RAM & MASTO, 2014).

Na composição química dos biochars (Tabela 2) pode-se observar grandes percentuais de óxido de cálcio e de magnésio o que corrobora o efeito alcalinizante dos BCs. Os difratogramas de raios- X também corroboram com a presença de materiais alcalinizantes nos BCs pois indicam em sua composição mineralógica o mineral calcita (CaCO_3).

Quanto ao efeito das doses de substratos na acidez potencial (H+Al) de cada solo, verificou-se diminuição em todas as doses (Tabela 6). A redução da acidez potencial do solo por meio do uso de resíduos de biomassa tem sido relatada na literatura, entretanto esse efeito depende da quantidade de Ca e Mg na forma de óxidos ou carbonatos contidos nos resíduos (YUNUSA et al., 2006).

Pode-se observar incremento dos teores de Ca+Mg (Gráfico,4 B) e do K (Gráfico 4 C) no Latossolo argiloso refletindo nos valores de Soma de Bases (Gráfico,4 D) , V% e CTC(Gráfico,4 E). Os acréscimos dos teores de Ca+Mg e do K evidenciam que tanto as matérias primas como os seus biocarvões

Gráfico 6: Interação entre doses e as diferentes matérias primas e seus bio carvões em relação aos atributos químicos. (A) pH – Potencial Hidrogeniônico; (B) Ca+ Mg – cálcio mais magnésio (C) K - Potássio; (D) Soma de bases e (E) CTC- Capacidade de troca iônica.



Fonte: Autoria Própria.

podem ser utilizados como suplementação cálcica e potássica em solos cultivados. O acréscimo do teor de K no Latossolo está relacionado com a presença do mineral silvita (KCl).

6 CONCLUSÃO

Os biocarvões avaliados apresentaram predomínio de minerais de SiO_2 na fase de sílica cristalina (quartzo), silvita (K_2O), calcita (CaCO_3) e magnetita (Fe_3O_4).

A mineralização do carbono presente em compostos orgânicos na cama de frango e compostagem de aves mortas e nos seus respectivos biocarvões, após aplicação no solo, é caracterizada por período inicial com fluxos mais intensos de C-CO_2 e redução desses fluxos com o tempo, segundo modelo de cinética química de primeira ordem.

A cama de frango (CF) e a compostagem de aves mortas (CAM) estimulou a atividade microbiana edáfica, que foi evidenciada pelos fluxos de C, na forma de CO_2 , enquanto o estímulo provocado pelos biocarvões foi menos evidente, entretanto os biocarvões proporcionaram ao solo maior estabilidade de C devido à maior presença de materiais recalcitrantes.

As taxas de mineralização e acúmulo de C-CO_2 foram menores nos compostos CAM e BCAM quando comparados a CF e a BCF, chegando ao índice de 50% a menos, isto está relacionado ao tempo de estabilização biológica ocorrido nas baías de compostagem.

A adição dos resíduos alterou significativamente o pH do Latossolo sendo que a adição dos biocarvões foi mais eficiente na neutralização da acidez que suas matérias primas. Os teores de cálcio+magnésio e potássio trocável aumentaram em função do incremento das doses dos resíduos influenciando a soma de bases, saturação de bases e capacidade de troca de cátions.

Os resíduos avaliados podem ser caracterizados principalmente como fonte cálcica e potássica.

7 RECOMENDAÇÕES

Este trabalho foi realizado visando avanço sobre estudos já realizados anteriormente, no entanto, tal como a maioria da investigação, representa um trabalho em curso e não totalmente explorado. Durante a sua realização houve aspectos que não foram totalmente esclarecidos, pelo que deverão ser objeto de estudo mais aprofundado.

O próprio projeto necessita de mais estudo, uma vez que apenas se verificou a influência no solo do biocarvão ainda em estado de maturação. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a realização da produção dos biocarvões em temperaturas controladas em um local onde se possa observar mudança química e física do substrato. Sugere-se a realização do experimento em condições de campo com um tempo maior de incubação dos resíduos para uma análise mais expressiva, visando obter um resultado que se aproxime da realidade quando exposto ao solo da agricultura.

REFERÊNCIAS

AMONETTE, J.E , JOSEPH, S. Characteristics of biochar: microchenial properties. IN: LEHMANN,J.; JOSEPH, S (Ed). **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. P 34-51

AVILLA, V.S.,MAZZUCO,H.; FIGUEIREDO, E. A. P. **Cama de Aviário: materiais, reutilização, uso como alimento e fertilizante**. Concórdia, SC: EMBRAPA-CNPSA, 1992. 38p. (EMBRAPA-CNPSA. Circular Técnica, 16)

BARBOSA, J. C.; MALDONADO JR., W. AgroEstat - **Sistema de Análises Estatísticas de Ensaios Agronômicos**. Jaboticabal: Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, 2011.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**. Review article, v. 32, n. 05, p. 759-769, 1994.

BREW ER, C. E.; SCHMIDT-ROHR, K.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C. **Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n. 3, p. 386-396, 2009.

CAMPOS, Shirley de. Curiosidades da Dra. Shirley: **A história do arroz. Medicina Avançada** Dra. Shirley de Campos, ago. 2003. Disponível em: < <http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/4789>>. Acesso em 9 de abril de 2016.

CUNHA, N.R.V. da; MAMED, D. de O.; FEITOZA, F.J.R. **Novas transformações da ciência, do meio ambiente e do direito: o comércio de certificados de créditos de carbono**. Hiléia: Revista do Direito Ambiental da Amazônia, n.19, p.251 270, 2005.

DINIZ, J. **Conversão térmica de casca de arroz à baixa temperatura: produção de bioóleo e resíduo sílico-carbonoso adsorvente**. 185, (tese de Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **A nova classificação dos solos**. Disponível em: < <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/19350/1/Jacomine.pdf>>. Acesso em 9 de abril de 2016.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análise de Solos**. Rio de Janeiro, 1997.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Statistical Databases. Agriculture. 2005.

FERNANDES, Iara J. **CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO INDUSTRIAL CASCA DE ARROZ COM VISTAS A SUA UTILIZAÇÃO COMO BIOMASSA**. Fórum Internacional dos Resíduos Sólidos. Disponível em: < <http://www.6firs.institutoventuri.org.br/images/trabalhos/T13.pdf> > . Acesso em 13 de junho de 2016.

FERREIRA, C.S. **Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir de cinza de casca de arroz**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, 2005.

FRANCO, A. A.; CAMPELLO, E. F. C. **Manejo nutricional integrado na recuperação de áreas degradadas e na sustentabilidade dos sistemas produtivos utilizando a fixação biológica de nitrogênio como fonte de nitrogênio**. In: AQUINO, A. M. de; ASSIS, R. L. de (Ed.). **Processos biológicos no sistema solo-planta: ferramentas para uma agricultura sustentável**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2005. cap. 8. p. 201-220.

GONÇALVES NETO, Wenceslau. **Estado e agricultura no Brasil; política agrícola e modernização econômica Brasileira**. São Paulo: Hucitec, 1997. 245 p.

HOUSTON, D.F. Rice, chemistry and technology. American Association of Cereal Chemical. St. Paul. Minnesota, USA, 1972, p. 301-351.

LABEGALINI, A. **Obtenção de biochar a partir de pirólise rápida da torta de pinhão manso: como uso adsorvente e suporte**. 2013. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Área de Química Ambiental. 2013.

MAIA, Claudia M B F. **BIOCHAR: UMA NOVA FERRAMENTA NO MANEJO DE SOLOS**. Anais do II seminário de Atualização Florestal. Colombo –PR. Disponível em :< <http://anais.unicentro.br/sef/iisef/pdf/palestras/Maia.pdf> >. Acesso em : 9 de abril de 2016.

MAFFIOLETTE, Joice. MOTTA NETO, João. GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA COM USO DE CASCA DE ARROZ. **Revista Brasileira de Energia**, Vol. 19, No1,1oSem.2013,pp. 49-59. Disponível em: <file:///C:/Users/User/Downloads/v19n01_gerao-de-energia-eltrica-com-uso-de-casca-de-arroz.pdf>. Acesso em 9 de abril de 2016.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**, São Paulo, Ceres, 638, 2006.

MCKENDRY, P. *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. **Bioresource Technology**, 2002, 83: 47–54.

NOVAK, J. M.; CANTRELL, K. B.; WATTS, D. W.; BUSSCHER, W. J.; JOHNSON, M. G. Designing relevant biochars as soil amendments using lignocellulosic-based and manure-based feedstocks. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, p. 330–343, 2014. Disponível em: <https://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/Place/60820500/Manuscripts/2013/Man914.pdf>. Acesso em 8 3 de março de 2016.

NAHM, K. H. Environmental effects of chemical additives used in poultry litter and swine manure. Critical reviews in: **Environmental Science and Technology**. v.35, p.487-513, 2005.

PIERZYNSKI, G.; SIMS, J.; VANCE, G. **Soils and Environmental Quality**. Lewis Pub., Boca Raton, FL. 1994.

RAIJ,B.; QUAGGIO, J. A.; CANTARELA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA. O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargil, 2001.

RAM, L. C.; MASTO, R. E. **Review: An appraisal of the potential use of fly ash for reclaiming coal mine spoil**. J. of Environmental Management, v. 91, p. 603–617, 2010

REZENDE, S.B. **Mineralogia de solos Brasileiros. Interpretações e Aplicações**. Lavras: UFLA, 2005. 201 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; LE, D. J. K. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SIMS J.T.; WOLF, D.C. **Poultry waste management: agricultural and environmental issues**. Adv. Agron. 52:1-83, 1994

SCHINDLER, D.W. **Factors regulating phytoplankton production and standing crop in the world's freshwaters**. Limnol. Ocean. v.23, p.486-478, 1978.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, R.; BOL, A. **Review of biochar and its use and function in soil**. In: SPARKS, D. L. (Ed.). Advances in Agronomy. Burlington: Academic Press, 2010, p.47-82.

STEPHENSON, A.H.; MCCASKEY, T.A.; RUFFIN, B.G. A survey of broiler litter composition and potential value as a nutrient resource. **Biological Waste**. v.34, p.1-9. 1990.

TANGER, P.; FIELD, J. L.; JAHN, C. E.; DEFOORT, M. W.; LEACH, J. E. *Biomass for thermochemical conversion: targets and challeges*. **Frontiers in Plant Science |Plant Biotechnology**, 2013, 4 (218): p. 1-20.

TESSARO, A.; A. **Potencial energético de cama de aviário produzida na região sudoeste do Paraná utilizada como substrato para a produção de biogás**. 2011. Dissertação (mestrado)- Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia-PRODETEC. Curitiba, 2011.

UBABEF: **União Brasileira de Avicultura. Relatório Anual de 2013**. Disponível em:< www.ubabef.com.br/publicacoes > Acesso em 06 de setembro de 2015.